

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-108131

(43)Date of publication of application : 25.04.1995

(51)IntCl.

B01D 53/50

B01D 53/77

B01D 53/34

(21)Application number : 05-252723

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 08.10.1993

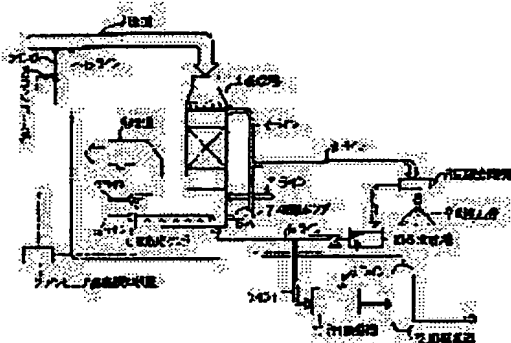
(72)Inventor :
UGAWA NAOHICO
TAKASHINA TORU
OKINO SUSUMU
TANAKA YUJI
INOUE KENJI

(54) TREATMENT OF WASTE GAS

(57)Abstract

PURPOSE: To reduce the consumption of an absorption assistant when performing wet treatment of waste gas containing SO₂ using limestone as an absorbent by feeding gaseous NH₃ into the waste gas and heating a part of the liquid absorbent in a stage where it is discharged to outside the system to recover and recycle NH₃ as gas.

CONSTITUTION: Gaseous NH₃ is fed from lines (a), (b) into a flue 1 into which coal-fired waste gas is introduced. In an absorber 4, a slurry circulated by a line (c) comes into contact with the waste gas to absorb and remove SO₂ and most of gaseous NH₃. In an absorber tank 6, air is fed from a line (d) to the bottom part and sulfite ions formed by SO₂ absorption is oxidized to form gypsum. A part of the circulated slurry is drawn out as drainage by a line (i). The drawn-out drainage is first fed to a pH conditioning tank 11, and strong alkali is added there by a line(j). After adjusted to >r;pH 10, the drainage is sent to a heater 12, where ammonium salt in the liquid is recovered as gaseous NH₃ which is fed again into the waste gas by the line (b).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-108131

(43)公開日 平成7年(1995)4月25日

(51) IntCl ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B O I D 53/50				
53/77				
53/34	Z A B			

B 0 1 D 53/ 34 1 2 5 E
ZAB

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-252723

(22)出願日 平成5年(1993)10月8日

(71) 出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72)発明者 鶴川 直彦

広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号

三菱重工業株式会社広島研究所内

(72)発明者 高品 徹

広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号

三菱重工業株式会社広島研究所内

(72)発明者 沖野 進

店島県店島市西区観音新町四丁目6番22号

三菱重工業株式会社広島研究所内

(74) 代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

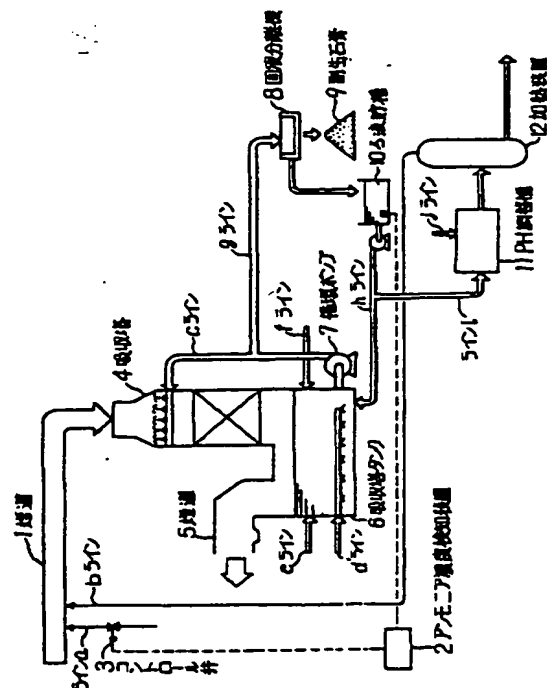
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガスの処理方法

(57) 【要約】

【目的】 SO_2 を含む排ガスの湿式処理方法に関する。

【構成】 石灰石を吸収剤としてSO₂を含む排ガスを湿式処理するにあたり、吸収塔入口の排ガスにNH₃ガスを供給する第1の工程と、吸収液の一部を系外に排出する過程で、吸収液pHを10以上に予め調整後加熱して吸収液よりNH₃をガスとして回収する第2の工程と、第2の工程で発生したNH₃ガスを第1の工程で使用するNH₃ガスの一部として供給するようにしてなる排ガスの処理方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 石灰石を吸収剤として SO_2 を含む排ガスを湿式処理するにあたり、吸収塔入口の排ガスに NH_3 ガスを供給する第1の工程と、吸収液の一部を系外に排出する過程で、吸収液 pH を10以上に予め調整後加熱して吸収液より NH_3 をガスとして回収する第2の工程と、第2の工程で発生した NH_3 ガスを第1の工程で使用する NH_3 ガスの一部として供給することを特徴とする排ガスの処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は石炭焚き排ガスや重質油燃焼排ガスの如き SO_2 を含む排ガスの湿式処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】石灰石(CaCO_3)を吸収剤として排ガスの SO_2 を吸収除去し、副産品として石膏を回収する湿式石灰石膏法排煙脱硫装置は広く実用化されている。我が国では1970年代初頭に、まず重質油燃焼排ガス処理用として実用化され、1982年の第2次エネルギー危機以降には石炭を使用するボイラが増加し、これに伴って石炭焚き排ガスを処理する排煙脱硫装置が増加したのは周知のとおりである。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】吸収剤である CaCO_3 は粉体として供給され、吸収液中で溶解しながら酸性ガスである SO_2 を中和する。ところが一般には CaCO_3 の溶解速度は比較的遅く、そのために吸収液中に未反応分の CaCO_3 が残留する。 CaCO_3 残留分が多くなると、副生石膏に混入するため、その純度を低下させる他、 CaCO_3 の過剰消費をひき起こすため脱硫装置の運転上問題となる。さらに石炭焚き排ガスにはダスト、 HCl 、 HF など SO_2 以外の共存物質が多く含まれる場合があり、これらは石灰石の溶解を著しく阻害し、ますます上記問題を助長することが知られている。

【例えば、J. Chem. Eng. Japan, 25, 146(1992)あるいはJ. Chem. Eng. Japan, 26, 112(1993)など】

【0004】この対策として従来より種々の方法が採られてきたが、中でも吸収液中に吸収助剤を加える方法は広く知られている。吸収助剤として、 Na_2SO_4 、 Na_2SO_3 、 NaOH 、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 NaHSO_3 などのナトリウム化合物を使用する方法は、特開昭60-84133号公報や特許第894725号明細書や特許第903276号明細書を初め、特開昭53-129167号、特開昭55-124530号、特開昭56-65615号及び特開昭51-97597号各公報において開示されており、マグネシウム化合物を吸収助剤とする方法については、特開昭53-17565号公報により公開されている。しかしながら本発明の重要な構成である NH_3 ガスを吸収助剤として使

用する方法については上記公開資料によっても全く触れられていない。

【0005】さて上記従来の吸収剤を使用する際の最大の技術課題は吸収助剤の消費にあった。すなわち、一般に湿式脱硫法で処理する排ガス中には、 SO_2 以外にダスト、 HCl 、 HF などの共存物質が含まれ、これらは吸収液に溶解物質として蓄積し、前述のとおり石灰石の溶解阻害や副生石膏の純度低下をひき起こす。このため、吸収液の一部を系外に排出して、上記溶解物質の蓄積を防止する必要があった。吸収助剤は吸収液に溶解しているため、上記吸収液の排出に伴って系外に排出されることとなり、この排出分を捕う量だけ新たに系外から供給する必要があった。吸収助剤を加える効果により共存物質の影響はある程度隠ぺいできるため、排水の排出量は低減できるが、完全に無排水とすることは不可能である。むしろ、吸収助剤の効果を高めるために吸収助剤の吸収液中濃度を上げると、排水に伴って消費される吸収助剤量がますます増大してしまう難点があった。吸収助剤の大量消費は運転コストの増大を招くばかりか、排煙脱硫装置を設置する地域によっては安定的な入手が困難の場合もあり、装置の運転継続そのものにも悪影響を及ぼす。

【0006】

【課題を解決するための手段】前記従来法の欠点を改善する方法について、本発明者らは鋭意研究の結果、吸収液中に溶解したアンモニウム塩が従来使用されていたナトリウム塩やマグネシウム塩の吸収助剤としての効果に比べて著しく高い効果を示すことを新たに見出し、その特性を利用し、かつ吸収助剤の消費量を低減可能とする本発明を完成するに至った。

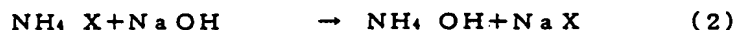
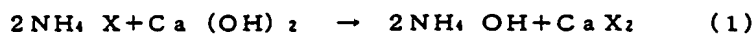
【0007】すなわち、本発明は石灰石を吸収剤として SO_2 を含む排ガスを湿式処理するにあたり、吸収塔入口の排ガスに NH_3 ガスを供給する第1の工程と、吸収液の一部を系外に排出する過程で、吸収液 pH を10以上に予め調整後加熱して吸収液より NH_3 をガスとして回収する第2の工程と、第2の工程で発生した NH_3 ガスを第1の工程で使用する NH_3 ガスの一部として供給することを特徴とする排ガスの処理方法である。

【0008】

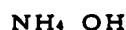
【作用】次に本発明の作用を図1の一実施態様図をもって説明する。石炭焚き排ガスが導かれる煙道1に、 NH_3 ガスをラインa及びラインbより供給する。ラインaによって系外から供給される NH_3 ガス流入量はスラリ液中のアンモニア濃度検知装置2からの信号を受けて、該スラリ液中のアンモニア濃度が一定となるようコントロール弁3により調整される。吸収塔4では、ラインcにより循環されたスラリが排ガスに接触し、 SO_2 と NH_3 ガスの大部分を吸収除去する。浄化された排ガスは煙道5より系外に排出される。吸収塔タンク6にはタンク底部にラインdより空気が供給され、 SO_2 吸収によ

り生成した亜硫酸イオンを酸化して石膏とする。

【0009】また塔底タンク6にはラインeより石灰石粉体が吸収塔循環スラリのpHが一定となるよう供給される。吸収塔タンク6内のスラリは吸収塔循環ポンプ7によって吸収塔6を循環するが、スラリ濃度を調整するために、ラインfより補給水が加えられる。循環スラリの一部はラインgによって抜き出され、固液分離機8に供給され、ここでスラリ中の石膏と少量の未反応石灰石の粒子が分離され、副生石膏9としてとり出される。ろ液は一旦ろ液貯槽10に貯えられ、その大部分はライン



Xはアニオンを示す。



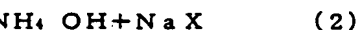
加熱装置12から排出される液は必要に応じて排水処理を行った後、系外に排出される。

【0010】次に、本発明の根幹をなす、アンモニウム塩共存時の石灰石溶解作用の促進効果を図2をもって説明する。図2は本発明の出願人と同一グループが、学会誌に発表(J. Chem. Eng. Japan, 26, 112 (1993))して公知となっている方法により、吸収液中の塩濃度が石灰石の溶解速度に及ぼす影響を検討した結果である。

【0011】すなわち、各種塩を溶解した溶液中に一定濃度(0.1モル/リットル)となるよう CaCO_3 の粉体を加え、この溶液のpHが一定(5.2)となるよう硫酸を加えていったときの、硫酸添加速度から石灰石の溶解速度を測定したものである。溶液中には予め試薬石膏を1.0wt%加えて石膏飽和とし、温度は50℃で一定とした。図2において、縦軸は塩を加えていない場合に対する塩を加えた場合の石灰石の溶解速度の比、すな

hにより再び吸収塔タンク6に戻されるが、一部はラインiにより排水として抜き出される。抜き出された排水はまずpH調整槽11に供給され、ここで強アルカリがラインjより加えられ、 $\text{pH} \geq 10$ に調整後、加熱装置12に送液され、ここでろ液中のアンモニウム塩は NH_3 ガスとして回収され、ラインbより再び排ガス中に供給される。強アルカリとしては例えば $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 NaOH などが使用でき、この際の中和反応と加熱による NH_3 ガスの回収は以下の反応式で表される。

中和反応



NH_3 ガス回収



わち石灰石の相対溶解速度を示したものである。横軸は各種塩の濃度を示したものである。

【0012】図2から明らかなようにアンモニウム塩は従来知られているナトリウム塩やマグネシウム塩のような吸収助剤と異なり、低濃度でも石灰石の溶解速度を大幅に増大する作用のあることが明らかである。本発明は上記の事実に基づいて、なされたものである。

【0013】

【実施例】以下、本発明の実施例をあげ、本発明の効果を明らかにする。

【0014】(実施例1) 石灰炭焼き排ガスを図1と同じ実施態様をもつ吸収装置で処理した。吸収装置の規模はパイロット規模とし、テスト条件を表1に示す。

【0015】

【表1】

表 1 パイロットプラントテスト条件

吸収剤	: CaCO_3
	325メッシュ 90%通過の粉体
処理ガス流量	: $200\text{Nm}^3/\text{h}$ (ドライベース)
吸収塔入口ガス SO_2 濃度	: 800ppm (ドライベース)
排ガス源	: 微粉炭燃焼排ガス
吸収塔液ガス比	: $17.5\text{リットル}/\text{Nm}^3$
スラリ設定pH	: 6.3
平均排水量	: $1\text{リットル}/\text{h}$
pH調整用アルカリ	: $\text{Ca}(\text{OH})_2$
アルカリ添加後のろ液調整pH	: 10
ろ液加熱温度	: 95°C

【0016】吸収塔スラリろ液中のアンモニウム塩濃度は0.15(モル/リットル as NH_4^+)となるようラインaからの供給量を調整した。定常状態での脱硫酸率、副生石膏の純度、ラインより供給した NH_3 ガスの

平均供給量、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 平均供給量は表2のとおりであった。

【0017】

【表2】

表 2 実施例1の運転結果

脱硫酸率	: 98.2%
副生石膏純度	: 98.6%
NH_3 ガス(ラインa, ラインbからの合計量)	

5

の平均供給量

Ca(OH)₂ 供給量

【0018】後述する比較例1、2に比較し、脱硫率及び副生石膏の純度とも顕著に増大した。また、比較例2に比較し、系外からの吸収助剤(NH₃ガス)の供給量は著しく低減した。

【0019】(実施例2) 実施例1のパイロットプラントテスト運転条件のうち、アルカリ添加後のpH調整値

表 3 実施例2の運転結果

脱硫率	: 98.1%
副生石膏純度	: 98.7%
NH ₃ ガス(ラインa、ラインbからの合計量)	
の平均供給量	: 0.12モル/h
Ca(OH) ₂ 供給量	: 0.03モル/h

【0021】実施例1と比較すると、脱硫率、副生石膏純度はほとんど変わらないものの、NH₃ガスの平均供給量が著しく増加していることが判明した。これはpH調整値が実施例1に比較して低いために排水中のアンモニウム塩の回収が不完全であるためと推察され、実際加熱処理後の排水中に、50%以上のアンモニウム塩が残留していることが認められた。実施例1との比較から、NH₃ガスを回収するために吸収液pHを10以上とした後加熱することが必要であることが明らかとなった。

【0022】(比較例1) 実施例1と同一装置を使用し、NH₃ガスの供給、Ca(OH)₂の供給を停止した以外は、実施例1と同一条件で運転を行った。定常状態での脱硫率、副生石膏の純度は表4のとおりであった。

【0023】

表 5 比較例2の運転結果

脱硫率	: 95.6%
副生石膏純度	: 95.2%
NaOHの平均供給量	: 0.33モル/h

【0026】

【発明の効果】アンモニウム塩の吸収助剤としての顕著な効果に注目した本発明の方法を適用することにより、従来法に比較し、脱硫性能の著しい改善と副生石膏の純度を高めることができるようになると共に、吸収助剤であるNH₃ガスを排水から回収し、循環利用すること

6

: 0.066モル/h

: 0.073モル/h

を9.0とし、他は実施例1と全く同一条件で運転した。定常状態での脱硫率、副生石膏の純度、ラインaより供給したNH₃ガスの平均供給量、Ca(OH)₂平均供給量は表3のとおりであった。

【0020】

【表3】

【表4】

表 4 比較例1の運転結果

脱硫率	: 92.8%
副生石膏の純度	: 91.8%

【0024】(比較例2) 実施例1と同一装置を使用し、NH₃ガスの代わりにNaOHを吸収塔タンク(図1に図示なし)に供給し、吸収塔スラリー液中のナトリウム塩濃度を0.30(モル/リットル as Na⁺)となるよう供給量を調整した。排水へのCa(OH)₂添加は停止した。上記以外は、実施例1と同一条件で運転を行ったところ、定常状態での脱硫率、副生石膏の純度、NaOHの平均供給量は表5のとおりであった。

【0025】

【表5】

で、系外から供給する吸収助剤の量を著しく低減することを可能とした。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施態様を示す説明図。

【図2】アンモニウム塩共存時の石灰石溶解作用の促進効果を示す図表。

1 煙道
2 アンモニア濃度検知装置
3 ライン
4 吸収塔
5 煙道
6 吸収塔タンク
7 循環ポンプ
8 固液分離機
9 副生石膏
10 る液貯槽
11 PH調整槽
12 加熱装置

記号	添加酸溶液の種類
●	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
○	Na_2SO_4
△	MgSO_4

石灰石の相対溶解速度 (—)

添加酸溶液の温度 (as SO_4 mol/l)

広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号
三菱重工業株式会社広島研究所内